

## SEPARATION OF GASEOUS MIXTURE UTILIZING GAS HYDRATE AND METHOD FOR DESALTING SEAWATER

Patent Number: JP11319805  
Publication date: 1999-11-24  
Inventor(s): O YOSHIO  
Applicant(s): KANSAI SHINGIJUTSU KENKYUSHO:KK  
Requested Patent: JP11319805  
Application Number: JP19980128761 19980512  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C02F1/22 ; B01D9/02 ; B01D9/02  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method which may be more easily and inexpensively implemented that the conventional method for separating a gaseous mixture and method for desalting seawater.

**SOLUTION:** The gaseous mixture contg. hydrate forming gas, such as oil field gas, coal field gas and natural gas, is brought into contact with the seawater under hydrate forming conditions of the specific gas in a hydrate forming vessels 10 to 14 to form the mixture of the solid gas hydrate suspended in the seawater and the seawater. The solid gas hydrate is separated from the mixture and the resulted solid gas hydrate is heated to the hydrate cracking temp. of the specific gas or above in hydrate cracking vessels 40 to 44 and is decompressed down to the hydrate cracking pressure of the specific gas or below, by which the gas hydrate is cracked and the purified and separated specific gas and the desalinated water are obtnd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

特開平11-319805

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.\* 識別記号  
C 0 2 F 1/22  
B 0 1 D 9/02 6 0 1  
6 0 2

F I  
C 0 2 F 1/22 D  
B 0 1 D 9/02 6 0 1 D  
6 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-128761

(22) 出願日 平成10年(1998)5月12日

(71) 出願人 591167430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 爽明者 王祥生

京都市中京区壬生坊城町48-3 壬生坊城  
第2団地2-1026

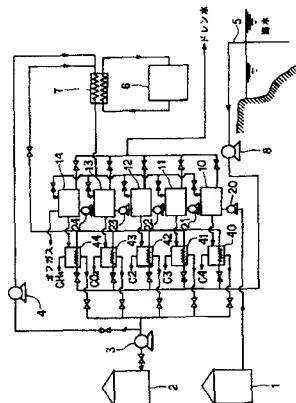
(74) 代理人 弁理士 間宮 武雄

(54) [発明の名称] ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法

〈57〉【要約】

【課題】 従来の混合ガスの分離方法および海水の淡水化方法に比べて、より簡便かつ低コストでの実施が可能である方法を提供する。

【手段】ハイドレート形成ガスを含む混合ガスを、ハイドレート形成槽10～14において特定ガスのハイドレート形成条件下で海水と接触させ、海水中に懸濁した固体のガスハイドレートと海水との混合物を形成させ、その混合物から固体のガスハイドレートを分離し、得られた固体のガスハイドレートを、ハイドレート分解槽10～14において特定ガスのハイドレート分解温度以上に加熱しまたは特定ガスのハイドレート分解圧力以下に減圧して分離させ、精製・分離された特定ガスおよび淡水化された水を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスハイドレートを形成するべきガスを少なくとも1種類もしくは2種類以上含む混合ガスを、特定ガスのハイドレートが形成される条件下で海水と接触させ、海水中に懸濁した固体のガスハイドレートと海水との混合物を形成させた後、その混合物から固体のガスハイドレートを分離し、得られた固体のガスハイドレートを、特定ガスのハイドレートの分解温度以上に加熱したままで特定ガスのハイドレートの分解圧力以下に減圧して分離されることにより、精製・分離された特定ガスおよび淡水化された水を得ることを特徴とする、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項2】 油田ガス、炭田ガス、天然ガスなどのハイドレート形成ガスを含有する混合ガスを海水とともに、ガスハイドレートの形成槽と分離槽とから構成されそれと離なる条件下で操作される複数のユニットを順次通過させることにより、混合ガスを非ハイドレート形成ガスとハイドレート形成ガスとに分離し、さらに、ハイドレート形成ガスが2種類以上含まれる場合にそれらをそれぞれ单一成分に分離する請求項1記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項3】 ガスハイドレートの形成槽と分離槽とから構成されるユニットの分離槽から流出した、一次的に分離された特定ガス成分および淡水化された水を、再度形成槽と分離槽とから構成される別のユニットを通過させ、この操作を繰り返すことにより高純度のガスおよび水を得る請求項1または請求項2記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項4】 ガスハイドレートの形成に用いる水は20°C以下の海水である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項5】 コンプレッサによって混合ガスを特定ガスのハイドレート形成圧力まで増圧し、冷凍および熱交換により海水の温度を特定ガスのハイドレート形成温度に調節してガスハイドレートを形成する請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項6】 原料混合ガスと海水とを混合するベンチュリーミキサ、孔径が約14.0mm以下である多孔板海水分散器およびケーピング型攪拌機を備え、海水と混合ガスとの接触を良好にしてガスハイドレートの形成速度を高める手段を有したガスハイドレート形成槽を用いる請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項7】 ガスハイドレート形成槽の下部に固液分

離膜を設け、固体のガスハイドレートと濃縮された海水とを分離する請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

【請求項8】 ガスハイドレートの分解槽において、ガスハイドレートを分解するための熱源としてガスハイドレートの分解温度より高い海水を用い、低温のガスハイドレートと熱交換した後の海水をガスハイドレートの形成槽へ送り、ガスハイドレートの形成用水とする請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明に属する技術分野】この発明は、油田ガス、炭田ガス、天然ガスなどのハイドレート形成ガスを含有する混合ガスを特定ガスのハイドレート形成条件下で海水と接触させ、特定ガスのハイドレートを形成させた後に、特定ガスのハイドレートを濃縮された海水から分離し、特定ガスのハイドレートの分解条件でガスハイドレートを分解させることにより、混合ガスから特定のハイドレート形成ガスおよび淡水化された水を得る、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】混合ガスの分離方法としては、従来、混合ガス中の各成分の沸点差を利用した低温分離法、膜分離法、振動吸着分離(PSA)などがある。しかし、低温分離法には、(1)液体窒素などの寒冷剤が必要であること、(2)冷凍機、寒冷剤のタンクおよび熱交換器などの大型の付帯設備が必要であること、ならびに、

(3)操作が複雑であることなどの欠点がある。膜分離法の場合には、(1)膜自身が経時変化して寿命(一般に5~6年)があり、モジュール自身が高価であること、(2)モジュールが空気透過性を若干有するため、高純度なガス製品を得るのは困難であること、(3)モジュールの水分透過性が高く、得られる製品ガス中の湿度が高いこと、および、(4)モジュール内部での圧力損失が大きく原料側の圧力を高くする必要があり、エネルギーコストが高いことなどの欠点がある。また、PSA法には、(1)高純度のガスが得られにくいこと、(2)原料混合ガス中のガス濃度が大きく変化すると一定の製品純度のガスが得られないこと、および、(3)原料混合ガスからの特定ガスの回収率(原料混合ガス中の特定ガス量に対する製品中の特定ガス量の割合)が低いことなどの欠点がある。ここで、ガスハイドレートとは、水分子が作る築状の格子の中にハイドレート形成ガス分子が取り込まれたガス水和物であり、一定の温度と圧力の条件下で形成される氷状固体包接物(クラストハイドレートとも呼ばれる)であることが知られてから、すでに100年ほどの歴史を経過している。ガスハイドレートの発見は、1810年にスコットランドの化学者トマス・スコットによって行われた。

【従来の技術】混合ガスの分離方法としては、従来、混合ガス中の各成分の沸点差を利用した低温分離法、膜分離法、振動吸着分離(PSA)などがある。しかし、低温分離法には、(1)液体窒素などの寒冷剤が必要であること、(2)冷凍機、寒冷剤のタンクおよび熱交換器などの大型の付帯設備が必要であること、ならびに、(3)操作が複雑であることなどの欠点がある。膜分離法の場合には、(1)膜自身が経時変化して寿命(一般に5~6年)があり、モジュール自身が高価であること、(2)モジュールが空気透過性を若干有するため、高純度なガス製品を得るのは困難であること、(3)モジュールの水分透過性が高く、得られる製品ガス中の湿度が高いこと、および、(4)モジュール内部での圧力損失が大きく原料側の圧力を高くする必要があり、エネルギーコストが高いことなどの欠点がある。また、PSA法には、(1)高純度のガスが得られにくいこと、(2)原料混合ガス中のガス濃度が大きく変化すると一定の製品純度のガスが得られないこと、および、(3)原料混合ガスからの特定ガスの回収率(原料混合ガス中の特定ガス量に対する製品中の特定ガス量の割合)が低いことなどの欠点がある。ここで、ガスハイドレートとは、水分子が作る築状の格子の中にハイドレート形成ガス分子が取り込まれたガス水和物であり、一定の温度と圧力の条件下で形成される氷状固体包接物(クラストハイドレートとも呼ばれる)であることが知られてから、すでに100年ほどの歴史を経過している。ガスハイドレートの発見は、1810年にスコットランドの化学者トマス・スコットによって行われた。

イドレートの結晶構造には、それを構成する水分子の配列状態により、単位胞および空隙の大きさが異なる2つのタイプがあり、結晶中の空隙の大きさにより取り込まれるガスの種類が限定される。ガス分子の大きさがメタン等のように5、2 Å以下である場合は、単位胞の大きさが12、0 ÅであるタイプIのガスハイドレートができやすく、ガス分子の大きさが5、9~6、9 Åである場合は、単位胞の大きさが17、3 ÅであるタイプIIのガスハイドレートができやすい。

【0003】天然ガスのハイドレートは、水とメタンから形成されたシャーベット状の固体物質で、北極や南極圏の凍土地帯や大陸近くの大陸斜面海坡などに、メタンハイドレートの形成条件を備えた環境において形成されたものであり、自然界に大量に分布している。ガスハイドレートは、ガスの種類によってその形成温度と圧力の条件範囲が異なり、温度と圧力が一定である場合、混合ガス中の特定のガスがハイドレートを形成しやすい。またハイドレート結晶を構成する水分子は純粋な水である。これらのガスハイドレートの性質を利用して、現在、ガスハイドレートによる天然ガスの貯蔵・輸送、水溶液の濃縮、廃液の脱水、海水の淡水化、混合ガスの分離・精製、同位元素分離などの応用研究が行われている。これらの応用研究は、いずれもガスハイドレートの相平衡特性を利用したものである。そして、半世紀前に、低温・加圧の条件下における天然ガスの輸送パイプラインがガスハイドレートの形成によって詰まってしまうといった現象が発見されて以来、多くの研究者がガスハイドレートの相平衡研究に取り組んできた。これらの研究結果は、イー、デンディ・スローン・ジュニア (E. Dendy Sloan Jr.) の著作 (クラスレント・ハイドレート オブ ナチュラル ガス (Clathrate Hydrate of Natural Gases), デンカー エヌ. ウイ. (Denkner N. Y.) (1990) に集約されている。

【0004】ガスハイドレートの形成と分解の相平衡特性を利用した混合ガスの分離に関しては、メタンと窒素の混合ガスから窒素ガスを除去するためのプロセスと装置 (USP 005434330) や、液体プロピレンとプロパンの混合ガスを分離するプロセス (USP 32316300) などが提案されている。また、天然ガスの液化プロセスにおいて、ハイドレート形成抑制剤による分離効率の向上と分離設備の簡化手法が開示されている (USP 32922381)。

【0005】一方、従来の海水の淡水化技術に関しては、熱源を用いて海水を加熱して蒸気を取り出し、その蒸気を冷却して淡水を得る蒸発法と、膜を用いて海水中の塩分を分離する膜法、その他 (例えば凍結法および太陽熱利用法) がある。蒸発法による場合には、水を蒸発させるために大量の熱が必要であり、また、高溫海水による装置の腐食が強いといった問題がある。一方、膜法には、耐塩性、耐久性に優れかつ海水中の塩分を通さ

ない半透膜としての材料に難点があり、また、海水を逆浸透モジュールに入れる前に、通常6~7 MPaの圧力まで加圧する必要があるといった欠点が存在する。また、その他の海水の淡水化技術は、まだ開発段階にあり、実用化された例は殆どない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、混合ガスから特定ガスを分離する方法には、従来、低温分離法、膜分離法、振動吸着分離法 (PSA)、その他の方法があり、また、海水を淡水化する方法には、蒸発法、膜法、凍結法、太陽熱利用法などがあるが、これらのガス分離および海水の淡水化の方法は、それぞれ問題点と欠点を有している。このため、より簡単で、しかも低コストでの実施が可能であるガス分離および海水の淡水化技術が望まれている。

【0007】この発明の目的は、従来の混合ガスの分離方法および海水の淡水化方法に比べて、より簡単で、しかも低コストでの実施が可能である、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明に係る、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法は、ガスハイドレートの形成条件および分解条件がガスの種類により異なり、また、ガスハイドレートの結晶構造に取り込まれる水が純粋な水である、といったガスハイドレートの相平衡特性を利用したものであり、油田ガス、炭田ガス、天然ガスなどのハイドレート形成ガスを含有する混合ガスを、特定ガスのハイドレート化条件で海水と接触させ、特定ガスのハイドレートを形成させた後、固体のガスハイドレートと濃縮された海水とからなる懸濁液から濃縮海水を固液分離により除去し、得られた固体のガスハイドレートを、特定ガスのハイドレート分解条件下で分解させて、精製・分離されたガスと淡水化された水とを同時に得るようにするものである。

【0009】すなわち、請求項1に係る発明の、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法は、ガスハイドレートを形成するべきガスを少なくとも1種類もしくは2種類以上含む混合ガスを、特定ガスのハイドレートが形成される条件下で海水と接触させ、海水中に懸濁した固体のガスハイドレートと海水との混合物を形成させた後、その混合物から固体のガスハイドレートを分離し、得られた固体のガスハイドレートを、特定ガスのハイドレートの分解温度以上に加熱または特定ガスのハイドレートの分解圧力以下に減圧して分解させることにより、精製・分離された特定ガスおよび淡水化された水を得ることを特徴とする。

【0010】分離対象となる油田ガス、炭田ガス、天然ガスなどのハイドレート形成ガスを含有する混合ガス

を、炭素数が4以上である炭化水素、ハイドレート形成ガスの単一成分ガスまたは2成分以上の混合ガスに分離するために、請求項2に係る発明は、請求項1記載の方法において、それらの混合ガスを海水とともに、ガスハイドレートの形成槽と分解槽とから構成されそれぞれ異なる条件下で操作される複数のユニットを順次通過させることにより、混合ガスを非ハイドレート形成ガスとハイドレート形成ガスとに分離し、さらに、ハイドレート形成ガスが2種類以上含まれる場合にそれらをそれぞれ单一成分に分離することを特徴とする。

【0011】混合ガスから高純度のガスを、また海水から高純度の水を得るために、請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の方法において、ハイドレートの形成槽と分解槽とから構成されるユニットの分解槽から放出された、次いで分離された特定ガスおよび淡水化された水を、再度形成槽と分解槽とから構成される別のユニットを通過させ、この操作を繰り返すことでより高純度のガスおよび水を得ることを特徴とする。

【0012】請求項4に係る発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の方法において、ガスハイドレートの形成に用いる水が20°C以下の海水であることを特徴とする。このように、海水の温度が低いほど、プロセスのランニングコストが低くなり、都合がよい。例えば、海面から100mまで深くして温度が10°C以下である海水を用いれば、海水の冷却のために消耗されるエネルギーを節約することができ、プロセス効率も高くなる。

【0013】請求項4に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の方法において、コンプレッサによって混合ガスを特定ガスのハイドレート形成圧まで増圧し、冷凍および熱交換により海水の温度を特定ガスのハイドレート形成温度に調節してガスハイドレートを形成することを特徴とする。このようにして、ガスハイドレート形成槽における特定ガスのハイドレートの形成に必要な压力や、特定ガスのハイドレートの形成に必要な温度を得る。

【0014】ガスハイドレート形成槽におけるガスハイドレートの形成速度を高めるために、請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の方法において、原料混合ガスと海水とを混合するベンチュリーミキサ、孔径が約140mm以下である多孔板海水分散器およびターピン型攪拌機を備え、海水と混合ガスとの接触を良好にしてガスハイドレートの形成速度を高める手段を有したガスハイドレート形成槽を用いることを特徴とする。このような構成とすることにより、ガスと海水は、ガスハイドレート形成槽の入口部に設けられたベンチュリーミキサにおいて強制的に混合させられた後、ベンチュリーミキサの出口に設けられた多孔板海水分散器を通ってガスハイドレート形成槽内へ噴射され、これにより、ガスを海水と効率良く接触させて、ガスハイ

ドレートを形成させる。また、ガスハイドレート形成槽の下部に設置されている攪拌装置により、ガスハイドレートを形成していない海水をさらにガスと接触させ、これにより、ガスハイドレートの形成速度がさらに高められる。

【0015】請求項7に係る発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の方法において、ガスハイドレート形成槽の下部に固液分離膜を設け、固体のガスハイドレートと濃縮された海水とを分離することを特徴とする。このよう構成とすることにより、ガスハイドレート形成槽において濃縮された海水は、ガスハイドレート形成槽の下部に設置されている固液分離膜を通して系外へ排出され、濃縮された海水と分離した固体のガスハイドレートは、スラリーポンプによりガスハイドレート分解槽へ移送され、ガスハイドレートを形成しないオフガスは、ガスハイドレート形成槽の上部から次の、ガスハイドレート形成槽と分解槽とから構成されるユニットへ送られる。

【0016】請求項8に係る発明は、請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の方法において、ガスハイドレートの分解槽において、ガスハイドレートを分解するための熱源としてガスハイドレートの分解温度より高い海水を用い、低温のガスハイドレートと熱交換した後の冷却された海水をガスハイドレートの形成用水とし、その海水を冷凍機により特定ガスのハイドレート温度まで調節した後、ガスハイドレートの形成槽へ送ることを特徴とする。これにより、プロセスの熱効率が高められる。

【0017】【発明の実施の形態】以下、この発明の好適な実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0018】最初に、ガスハイドレート化による混合ガスの精製・分離および海水の淡水化の原理を説明するため、ガスハイドレートの特性について述べる。ガスハイドレートは、前述のように、ガスハイドレートを構成する水分子の配列状態により、基本的に単位胞および空隙の大きさが異なる2つのタイプがあり、結晶中の空隙の大きさにより取り込まれるガスの種類が限定される。ガス分子の大きさが5、2Å以下である場合は、単位胞の大きさが1.2、0.1Åであるタイプ1、ガス分子の大きさが5、9~6、9Åである場合は、単位胞の大きさが1.7、3ÅであるタイプIIのガスハイドレートを形成する。また、ガスハイドレートは、ゲスト分子の種類によりその形成条件が異なり、形成されたガスハイドレートにおける水和数もそれぞれ異なる。

【0019】表1に、p-T相図による典型的なガスハイドレートの構造、ハイドレート相と氷相と水相とガス相の4重点 (Q1) およびハイドレート相と水相と液化ガス相とガス相の4重点 (Q2) における温度と圧力、ならびに水和数 (1ゲスト分子に対する水分子の数) を示す。

【0020】

【表1】

ガスト分子	構造	T/K ≈ Q <sub>1</sub>	P/MPa	T/K ≈ Q <sub>2</sub>	P/MPa	水和数n
N <sub>2</sub>	構造I	271.9	14.34	Q <sub>2</sub> なし		6.01
O <sub>2</sub>	構造II	272.2	11.06	Q <sub>2</sub> なし		6.06
CH <sub>4</sub>	構造I	273.0	2.56	Q <sub>2</sub> なし		5.77
CH <sub>4</sub>	構造I	273.1	0.551	Q <sub>2</sub> なし		
CO <sub>2</sub>	構造I	273.2	1.26	283.1	4.50	6.07
H <sub>2</sub> S	構造I	272.8	0.0930	302.7	2.24	6.07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	構造I	273.1	0.530	287.9	3.39	7.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	構造II	273.2	0.176	278.9	0.552	17.0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	構造II	273.1	0.103	276.3	0.183	17.2
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	構造II	273.2	0.113	275.1	0.167	17.0

【0021】通常、水の存在下において、ガスハイドレートの形成圧力は温度に依存する。図1に示すように、温度が低いほど、ハイドレートを形成する圧力が低くなる。従って、ガスハイドレートを形成させる場合、できるだけ低い温度で行うべきである。しかし、水の氷点以下の温度では、水が氷になるため、ガスと水とのハイドレートの形成速度は、氷塊の大きさに依存するが、通常、ガスと水との場合に比べて形成速度が遅い。

【0022】そこで、この発明に係る方法では、氷点温度が-4°C前後に下げられる海水を使うことにより、海水の氷点温度付近でガスハイドレートの形成に必要な圧力が低く、また形成速度も早くなるようにしている。一方、ガスハイドレートの粒状結晶を構成するホスト分子は、純粋な水分子であるため、ハイドレートの形成に用いる原料水に不純物が含まれていても、不純物は、ガスハイドレートの形成過程においてガスハイドレート系から排出される。従って、ガスハイドレートの形成条件がゲストガスの種類により異なること、および、ガスハイドレートの結晶構造中、水以外のホスト分子が入らないことを利用して、混合ガスの分離と海水の淡水化を行うことができる。すなわち、ハイドレート形成ガスを1種類もしくは2種類以上含む混合ガスを、特定のハイドレート形成ガスのハイドレートの形成条件下で海水と接触させ、海水に懸滴する固体のガスハイドレートと海水との混合物を形成させた後、混合物から固体のガスハイドレートを分離して、得られたガスハイドレートを、特定のガスハイドレートの分解温度以上に加熱するか特定のガスハイドレートの分解圧力以下に減圧するかのいずれかの方法により分解させることにより、精製・分離された特定のガスと淡水化された水が得られる。

【0023】ガスハイドレートの形成と分解とによって特定ガスを選択的に分離することができる混合ガスは、1種類もしくは2種類以上のハイドレート形成ガスが含まれているものである。例えば、油田ガス、炭田ガス、

天然ガスなどのハイドレート形成ガスが含有される混合ガスから、ガスハイドレート化によりハイドレート形成ガスを分離し、ガスハイドレートを形成することができるガスは、オフガスとして分離プロセスから排出される。油田ガス、炭田ガスおよび天然ガス中には、通常、C<sub>4</sub>以上の炭化水素、硫化水素、二酸化炭素、ブタン、イソブタン、プロパン、エタン、メタン、窒素、その他が含まれており、それらのうち硫化水素、二酸化炭素、ブタン、イソブタン、プロパン、エタン、メタンおよび窒素はいずれもハイドレート形成ガスであり、この発明のプロセスによって精製・分離することができる。C<sub>4</sub>以上の炭化水素は、ファン・デル・ワールス(Wan der Waals)直線が大き過ぎるため、タイプIおよびタイプIIのいずれのガスハイドレートも形成しない。しかし、C<sub>4</sub>以上の炭化水素は、その沸点が高いので、前記のようなガスのハイドレート形成条件において液化され、濃縮された海水とともに固体のガスハイドレートと気体のオフガスから容易に分離される。

【0024】2種類以上のハイドレート形成ガスを含有する混合ガスからハイドレート形成ガスを分離するのに際しては、それぞれのガスのハイドレート形成条件差が大きければ大きいほど、それぞれのガスに分離しやすい。例えば、90%メタンと10%窒素とからなる混合ガス系の場合は、ハイドレート相と氷相と水相とガス相との4重点(Q<sub>1</sub>)における圧力は、メタン2.56 MPaと窒素1.34 MPaであるため、圧力2.56 MPa、温度0°Cの条件では、形成されたガスハイドレートを分解して得られたガスの中のメタン含有量は95%に達し、高い分離係数が得られる。

【0025】また、ハイドレート形成条件の設定により、前記の混合ガスを单一ガスまたはハイドレート形成条件が近い2種類以上の混合ガスに分離することもできる。例えば、炭化水素、硫化水素、二酸化炭素、ブタン、イソブタン、プロパン、エタン、メタンおよび窒素

からなる混合ガスをC4以上の炭化水素、ブタン+イソブタン、硫化水素、二酸化炭素、プロパン、エタン、メタンおよび窒素にそれぞれ分離することもできるし、窒素、メタン、硫化水素、二酸化炭素、プロパン+エタンおよびブタン+イソブタン+C4以上の炭化水素にそれぞれ分離することもできる。

【0026】前記のような混合ガスに含まれる硫化水素、二酸化炭素および窒素ガスは、通常は不純物として除去する必要がある。これらの不純物の除去方法とし

て、この発明に係るハイドレート化による除去方法に、通常使われている方法を組み合わせるようにすることもできる。

【0027】ガスハイドレートの形成と分解とによって混合ガスを单一成分ガスに分離するプロセスを説明するために、表2に示す組成の混合ガスを例とする。

【0028】

【表2】

ガス	含有量
CH4	52.7%
C2H6	15.8%
C3H8	19.4%
i-C4H10	3.4%
n-C4H10	5.1%
CO2	0.6%
N2	2.0%
H2S	0.4%

【0029】表2に示す組成の混合ガスから、不純物となる硫化水素、窒素および二酸化炭素を取り除き、有用成分となるメタン、エタン、プロパン、および、ブタンとイソブタンとの混合ガスにそれぞれ分離するプロセスとして、図2に示すプロセスを用いる。

【0030】図2に示すプロセスのよう、貯蔵タンク1に溜めている原料混合ガスをコンプレッサ(増圧機)20により、ブタンとイソブタンとのガスハイドレートの形成に必要な圧力まで圧縮し、ハイドレート形成槽10内へ導入する。そして、ポンプ8によりライン5を通して送られてきた海水は、まずハイドレート分解槽40～44における低温ガスハイドレートと熱交換して、低温ガスハイドレートを加熱することにより分解させると同時に、冷却された海水は、冷凍機6と熱交換器7とから構成された冷却システムに通されることにより、さらにガスハイドレートの形成に必要な温度まで冷却される。ハイドレート形成槽10において、コンプレッサ20からの原料混合ガスと熱交換器7からの海水との接触によって、ブタンとイソブタンとのガスハイドレートが形成される。形成されたブタンとイソブタンとのガスハイドレートは、ハイドレート分解槽40へ送られ、ガスハイドレートの形成によって濃縮された海水は、ドレンとして系外へ排出され、ガスハイドレート化されないガスは、コンプレッサ21により次のガスハイドレート形成に必要な圧力まで圧縮された後、ハイドレート形成槽11へ送られる。ハイドレート分解槽40において、ブタンとイソブタンとのガスハイドレートは、系内の圧力をブタンとイソブタンとのガスハイドレートの分解圧力まで低下させるか、温度が高い海水と熱交換させてガスハイドレートを加熱するかのいずれの方法により、ある

いは、それら2つの方法を併用することにより、ブタンとイソブタンとのガスハイドレートを分解させて、それぞれ分離されたブタンとイソブタンとの混合ガスおよび淡水化された水を得る。

【0031】ハイドレート形成槽10から排出されるオフガスは、それを増圧機21によりプロパンガスハイドレートの形成圧力まで増圧し、次のハイドレート形成槽11内へ導入され、ブタンとイソブタンとのハイドレート形成槽10におけるガスハイドレートの形成方法と同様にして、プロパンガスハイドレートを形成させる。その後、形成されたプロパンガスハイドレートは、ハイドレート分解槽41内へ送られ、ガスハイドレートされなかつたオフガスは、コンプレッサ22を通して次のハイドレート形成槽12内へ送られる。そして、ガスハイドレートの形成により濃縮された海水は、ドレン水として系外へ排出される。一方、ハイドレート分解槽41において、ハイドレート分解槽40と同様な方法により、プロパンガスハイドレートを分解して、精製・分離されたプロパンガスと淡水化された水を得る。

【0032】ハイドレート形成槽11から排出されるオフガスは、それを増圧機22によりエタンガスハイドレートの形成圧力まで増圧し、次のハイドレート形成槽12内へ導入され、前記のブタンとイソブタンとのガスハイドレート形成槽10におけるガスハイドレートの形成と同様にして、エタンガスハイドレートを形成させる。その後、形成されたエタンガスハイドレートは、ハイドレート分解槽42内へ送られ、ハイドレートされなかつたオフガスは、次のハイドレート形成槽13内へ送られる。そして、ガスハイドレートの形成により濃縮された海水は、ドレン水として系外へ排出される。一方、ハイ

ドレート分解槽42においてハイドレート分解槽40と同様な方法により、エタンハイドレートを分解して、精製・分離されたエタンガスと淡水化された水を得る。【0033】ハイドレート形成槽12から排出されるオフガスは、それを増圧機23により二酸化炭素ハイドレートの形成圧力まで増圧し、次のハイドレート形成槽13内へ導入され、ブタンとイソブタンとのガスハイドレート形成槽10におけるガスハイドレートの形成と同様にして、二酸化炭素ハイドレートを形成させる。その後、形成された二酸化炭素ハイドレートは、ハイドレート分解槽43内へ送られ、ハイドレートされなかったオフガスは、次のハイドレート形成槽14内へ送られる。そして、ガスハイドレートの形成により濃縮された海水は、ドレン水として系外へ排出される。一方、ハイドレート分解槽43においてハイドレート分解槽40と同様な方法により、二酸化炭素ハイドレートを分解して、精製・分離された二酸化炭素と淡水化された水を得る。二酸化炭素ガスは、通常無用のガスであるため、そのまま系外へ放出するようにしてもらいたい。

【0034】ハイドレート形成槽13から排出されるオフガスは、それを増圧機24によりメタンガスハイドレートの形成圧力まで増圧し、次のハイドレート形成槽14内へ導入され、ブタンとイソブタンとのガスハイドレート形成槽10におけるガスハイドレートの形成と同様にして、メタンガスハイドレートを形成させる。その後、形成されたメタンガスハイドレートは、ハイドレート分解槽44内へ送られ、ハイドレートされなかったオフガスは、基本的に瓦斯リッチガスであるため、系外へ放出してもよい。そして、ガスハイドレートの形成により濃縮された海水は、ドレン水として系外へ排出される。一方、ハイドレート分解槽44においてハイドレート分解槽40と同様な方法により、メタンガスハイドレートを分解して、精製・分離されたメタンガスと淡水化された水を得る。

【0035】それぞれのハイドレート分解槽40～44から送り出される淡水化された水は、ガスハイドレート形成の用としてポンプ44により再度ハイドレート形成槽10～14内へ送るか、ポンプ33により淡水貯蔵タンク2内へ送る。

【0036】図2に示すハイドレート化による混合ガスの分離と海水の淡水化プロセスでは、混合ガスの組成により、ハイドレート形成槽と分離槽とから構成されるユニットの数を任意に設定することができる。

【0037】また、図2に示すような分離プロセスにおいて、ハイドレートの形成槽と分離槽とから構成されるユニットの分離槽から得られた、一次的に分離された特定のガス成分と淡水化された水の純度とをさらに高めるには、図3に示すようにハイドレートの形成槽と分離槽とから構成される複数のユニットを使用するようにすればよい。

【0038】図3に示すようにハイドレート形成槽70とハイドレート分解槽73とから構成されるユニット100(第1ステージ)において、ハイドレート形成槽70内で特定ガスのハイドレート形成の条件下で形成されたガスハイドレートが、ガスハイドレートの形成により濃縮された海水とオフガスとから分離された後、ライン61を通してハイドレート分解槽73へ移送され、ガスハイドレートを形成しないオフガスは、ライン22を通して系外へ排出されるか原料混合ガス貯蔵タンク1へ戻され、ガスハイドレート化により濃縮された海水は、ドレンとして、ライン64を通して系外へ放出される。そして、熱交換器6を備えたハイドレート分解槽73において、減圧および加熱のいずれかの方法によりガスハイドレートを分解させ、一次的精製・分離されたガスと一次的淡水化された水とを得る。

【0039】一次的精製・分離されたガスおよび一次的淡水化された水を、それぞれライン5aおよびライン5bを通して第2ステージ200のハイドレート形成槽71へ送り、それぞれハイドレート形成槽71の入口ガスおよび入口水とする。ハイドレート形成槽71とハイドレート分解槽74とから構成されるユニット(第2ステージ)200において、第1ステージにおけるガスハイドレートの形成および分離と同様な方法により、それぞれ二次的精製・分離されたガスと二次的淡水化された水を得る。

【0040】さらに、第1ステージ100と第2ステージ200における操作を、ハイドレート形成槽72とハイドレート分解槽73とから構成されるユニット300(第3ステージ)まで繰り返すことにより、下式により定義される純度を有するガスが得られる。

$$\text{ガス純度} C = C_0 \times K_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

ここで、

C<sub>0</sub>：混合ガス中の特定ガスの初期濃度%

K<sub>i</sub> (i = 1, 2, 3, ..., n)：ガスハイドレートの形成と分離とからなる1ステージによる特定ガスの分離係数 (K = C<sub>i</sub> / C<sub>0</sub>)、C<sub>i</sub>：ハイドレート分解槽からのガス中の特定ガスの濃度)

n：サイクル(ステージ)数

【0041】すなわち、前記のガスハイドレートの形成槽と分離槽とから構成されるユニットの分離槽から得た、一次的に分離された或るガス成分と淡水化された水とを、再度ガスハイドレートの形成槽と分離槽とから構成されるユニットを通してさせ、この操作を繰り返すことにより高純度のガスと水とが得られる。

【0042】この発明に係るガスハイドレート化による混合ガスの分離と海水の淡水化とのプロセスにおいて、ハイドレート形成槽におけるガスハイドレートの形成速度は、プロセス効率に影響する重要な因子である。ガスハイドレートの形成速度を高めるために、図4に示すよ

うに、ガスハイドレートの形成塔8 3のガスと海水とを混合するためのベンチュリーミキサ8 2により、それぞれライン8 0およびライン8 1を通して導入されてきた海水および原料混合ガスを強制的に混合させるとともに、海水およびガスの導入口に設けられている孔径約14.0 mm以下の多孔板海水分散器9 0により、海水とガスとの混合物をさらに微粒子になるように噴霧し、海水と混合ガスとの接触を良くさせる。これにより、ガスハイドレートの形成速度が速くなり、分離プロセスの効率が高められる。なお、ガスハイドレート形成槽の下部に設置されている攪拌装置9 1の強力な攪拌により、ガスハイドレートに転化されていない海水をさらにガスと接触させ、ガスハイドレートの形成度をさらに高める。設定された圧力と温度条件下でガスハイドレートが形成されにくい他のガスは、オガスとして、ライン8 4を通して次のガスハイドレートの形成槽と分離槽とから構成されるユニットに送られるか、系外へ排出される。

【0043】また、図4に示した装置では、ガスハイドレートの形成塔3の下部に、ガスハイドレートと海水とからなる混合物から濃縮海水を分離するための固液分離膜9 2を設けており、形成塔8 3の下部に潜るガスハイドレートに混じっている濃縮海水は、固液分離膜9 2を通して系外へ放出される。これによってガスハイドレートが脱水され、脱水された特定ガスのハイドレートは、ギアポンプ8 5によってハイドレート分離槽8 6へ送られ、分離槽8 6に備えられている加熱用の熱交換器8 9によって加熱されると同時に、分離槽8 6内の圧力をガスハイドレートの分離圧以下に下げることにより、ガスハイドレートを分解させて、それぞれ精製・分離されたガス製品と淡水化された水を得る。

【0044】ハイドレート形成槽において、特定ガスのハイドレート形成に必要な圧力は、コンプレッサによつて原料混合ガスをガスハイドレートの形成圧力まで増圧して得られる。また、特定ガスのガスハイドレート形成に必要な温度（通常海水の水点温度以上）は、図2に示すように、海面からできるだけ深い所の低温海水、例えは海面から100 mより深い所の低温海水をポンプ8 4により吸い上げ、その低温海水は、まずハイドレート分離槽4 0～4 4の加熱用の熱媒体として使用され、海水温度より低いガスハイドレートと熱交換することにより温度が下げる。その後、冷却された海水は、さらに冷凍機6と熱交換器7から構成される冷却システムによりガスハイドレートの形成温度になるように調節され、ハイドレート形成槽1 0～1 4へ送り込まれる。これにより、ガスハイドレート分解熱が十分に利用され、プロセス全体の熱効率は高くなる。

【0045】この発明においては、ガスハイドレート化に必要となる水は、海水を用いるが、その海水として、海面からできるだけ深い所の低温海水を用いるようにすれば、プロセスの熱効率が高くなる。図1に示すガスハ

イドレートの相平衡データによれば、ガスハイドレートの臨界分解温度が低ければ低いほど臨界分解圧は低くなる。しかし、純粋な水の水点が0°Cであり、水点以下の温度ではガスハイドレートの形成速度が通常の液体の水に比べて遅いので、効率を考慮すると、ガスハイドレートの形成は、通常、水点以上の温度で行われる。海水の水点は通常-4°C前後であるので、海水を使用すれば、ガスハイドレートの形成は、0°C以下でも行うこと可能である。一方、通常の水を使う場合は、ガスハイドレートの形成熱を取り除くために、水を冷却する必要があるが、低温海水を使うことによりエネルギーを節約することができる。海水の表面温度は、場所と季節により異なるが、一定深さになると、その温度はほぼ一定であり、また表面温度より低い、通常、海面から60 mより深い所の海水温度は10°C以下であり、場所によっては4°C前後となる。このような海水を使用すれば、通常の20～40°Cの室温水を使用する場合に比べて、水の冷却に要する冷熱量を低減することができる。また、海水を-4°Cまで冷却して使用する場合は、ガスハイドレートの形成に必要な圧力も低くすることができます、0°C以上の水を使用する場合に比べて、ガスを圧縮するのに必要な動力を低減することができる。

#### 【0046】

【発明の効果】この発明に係る、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法による、従来の混合ガスの分離方法および海水の淡水化方法に比べて、より簡便で、しかも低コストでの実施が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】各種のガスハイドレートの形成温度と圧力との関係を示すグラフである。

【図2】この発明に係る、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化方法を実施するのに使用される装置の全体構成の1例を示す概略図である。

【図3】高純度のガスと淡水を得るために使用される、ガスハイドレートを利用した混合ガスの分離および海水の淡水化プロセスの1例を示す概略図である。

【図4】ガスハイドレートの形成速度を高めるために使用されるハイドレート形成塔の構成の1例を示す概略図である。

#### 【符号の説明】

1 貯蔵タンク  
2 淡水貯蔵タンク

3、4、8 ポンプ  
5、5.2、5.5、5.8、6.1、6.4、8.0、8.1、8.4  
ライン

6 冷凍機

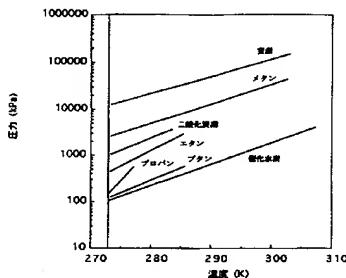
7、7.6 热交換機

10～1.4、7.0、7.1、7.2 ハイドレート形成槽  
20～2.4 コンプレッサ（増圧機）

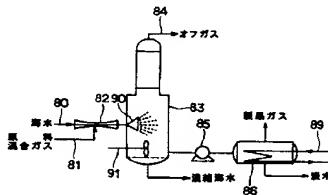
40～44、73、74、75、86 ハイドレート分  
解槽  
76、89 ハイドレート分解槽の熱交換機  
82 ベンチュリーミキサ  
83 ガスハイドレートの形成塔  
85 ギアポンプ

90 多孔板海水分散器  
91 搅拌装置  
92 固液分離膜  
100 ユニット(第1ステージ)  
200 ユニット(第2ステージ)  
300 ユニット(第3ステージ)

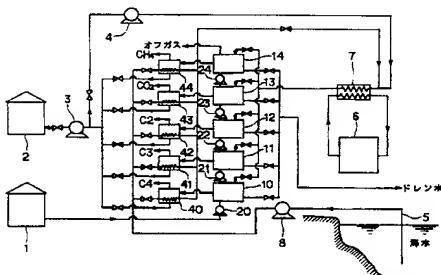
【図1】



【図4】



【図2】



【図3】

